

# 가스 크로마토그래피를 이용한 이산화탄소 활용 기술의 가스 생성물 분석

## 저자

Shannon Coleman 및  
Kelly Beard  
Agilent Technologies, Inc.

## 개요

애질런트는 이산화탄소 기술로 생성된 가스 분석을 위해 가스 크로마토그래피(GC)를 이용한 강력한 촉매 가스 분석을 개발했습니다. 이 GC는 수소( $H_2$ ), 산소( $O_2$ ), 질소( $N_2$ ), 메탄( $CH_4$ ), 일산화탄소(CO), 이산화탄소( $CO_2$ )와  $C_1 \sim C_6$  탄화수소를 분석하기 위해 니켈 촉매와 결합된 열전도도 검출기 및 불꽃 이온화 검출기(FID)를 사용한 다차원적인 설계를 통합하였습니다. 이 설계는 영구 가스와 탄화수소를 측정하고 TCD와 촉매-FID 조합을 사용하여 0.1ppm~100%까지의 CO 및  $CO_2$ 를 측정할 수 있다는 점에서 특이성을 가집니다. 검출 범위는 각 화합물에 대한 단일 검출기로 가능한 수준 그 이상입니다. 이 시스템은 TCD를 사용하여  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ , CO 및  $CO_2$ 를 100ppm 한계까지 검출하고 촉매-FID를 사용하여  $CH_4$ , CO,  $CO_2$  및  $C_2 \sim C_6$  탄화수소를 0.1ppm 수준까지 검출함으로써 검출 범위를 확장합니다.

## 서론

이산화탄소는 삼림 벌채 및 화석 연료 연소와 같은 인간의 활동은 물론, 호흡 및 화산 폭발과 같은 자연적인 프로세스를 비롯한 여러 메커니즘을 통해 대기 중 방출되는 주요한 '열을 가두는 온실 가스'로 간주됩니다.<sup>1</sup>

이산화탄소의 증가는 대기 중 방출되는 이산화탄소의 양을 상쇄하기 위한 혁신적인 탈탄소화 전략과 이산화탄소 활용 기술의 발전을 가속화했습니다. 학계, 정부, 기업 및 민간 조직은 CO<sub>2</sub>를 다른 화학 제품과 에너지원에 대한 잠재적인 재생 가능한 공급원으로 보기 시작했습니다. 생물학적 시스템은 기능화된 탄소 기반 분자의 대량 생산 수단에 대한 탄소 산화 상태를 제어함으로써 탄소 순환을 완벽하게 제어합니다.

대기 중 탄소 축적을 제어하기 위해 산업 규모의 탄소 순환을 완성하여 제조 및 연료에 유용한 화합물을 생산할 수 있도록 이러한 시스템의 설계 수준을 향상하는 연구가 계속되고 있습니다.<sup>2</sup> 태양광, 풍력 등 비탄소 기반 에너지를 이용한 촉매화된 전기화학적 CO<sub>2</sub> 환원 프로세스는 CO<sub>2</sub> 활용 기술 연구 분야에서 급속히 확대되고 있습니다. 이 연구와 더불어 이러한 프로세스의 생성물을 분석하고 최적화하는 시스템도 필요합니다. 애질런트는 현장의 연구원이 넓은 농도 범위에서 뛰어난 정확도와 분리능으로 CO<sub>2</sub> 환원 부산물을 분석할 수 있도록 하는 다차원 가스 크로마토그래프를 개발했습니다. 이를 통해 수소, 산소, 질소, 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소 및 C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> 탄화수소를 분석할 수 있습니다.

## 기기 설계

그림 1의 GC는 시료 밸브를 반응기에 직접 연결하여 전달되는 가스 시료를 처리할 수 있도록 설계되었습니다. 이를 통해 반응기 압력으로 가스 시료를 시료 루프로 밀어내거나 *Sample In*에 연결된 Luer-lock을 갖춘 가스 타이트 시린지로 가스 시료를 시료 루프로 수동으로 로드할 수도 있습니다.

가스 시료 밸브는 프리 컬럼 백플러시 벤트 기능의 10포트 밸브입니다. 이는 0.5mL 가스 시료 루프와 Agilent HP-PLOT Q PT 컬럼(30m x 0.53mm, 40µm)인 컬럼 1과 2로 구성됩니다. 컬럼 2는 HP-PLOT Molesieve(30m x 0.53mm, 50µm)와 Molesieve 컬럼의 저항(resistance)과 일치하는 정도의 흐름 균형 캐필러리 레스트릭터로 구성된 6포트 시리즈

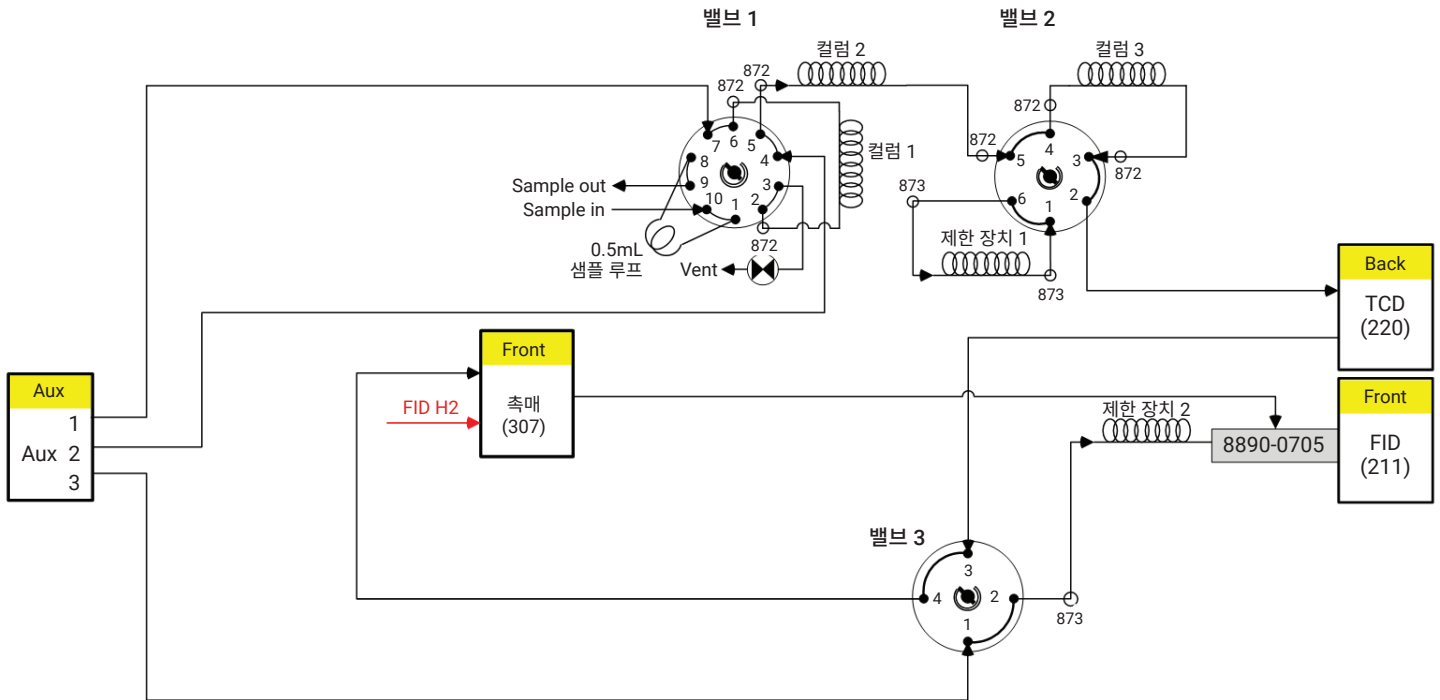


그림 1. 가스 크로마토그래피 밸브 다이어그램.

바이패스 밸브에 연결됩니다. 6포트 밸브는 4포트 선택 밸브와 연결된 열 전도도 검출기(TCD)로 바로 흐름을 전달합니다. 이 밸브는 니켈 촉매를 선택적으로 바이패스할 수 있으며, 불꽃 이온화 검출기(FID)로 바로 흐름을 전달할 수도 있습니다. 아르곤 운반 가스 흐름은 단일 3채널 옥실러리 전자적 압력 컨트롤러로 제어합니다.

## 작동

촉매 환원 가스의 분석은 까다로우며 전범위에 걸쳐 필요한 모든 성분을 분리하고 검출하기 위해 니켈 촉매, 많은 밸브와 컬럼 및 검출기를 갖춘 다차원 기기를 필요로 합니다. FID와 직렬로 배치된 니켈 촉매를 사용하면 0.1~1,000ppm 범위의 CO와 CO<sub>2</sub>를 CH<sub>4</sub>로 변환할 수 있습니다. 그러나 이 촉매는 고농도에서는 사용이 어려워, TCD를 시스템에 직렬로 배치하여 100ppm~100%까지의 더 높은 농도의 검출 범위를 갖추어야 합니다. 이로써 단일 검출기 시스템으로는 불가능한 0.1ppm~100%까지의 광범위한 검출을 실현할 수 있습니다.

4포트 바이패스 밸브는 촉매로 CO 및 CO<sub>2</sub>에 대한 선택적인 heart cut을 수행하는 동시에, 촉매 코킹 및 중독으로 촉매 수명에 영향을 줄 수 있는 기타 모든 중탄화수소 성분을 바이패스하여 시스템을 더욱 견고하게 합니다. 이 분석에서는 CO<sub>2</sub>가 거의 100%에 가까운 고농도로 환원되었기 때문에 촉매 주변의 CO<sub>2</sub>를 바이패스하도록 분석법을 설계하였습니다. 100ppm 미만의 CO<sub>2</sub> 분석이 필요한 경우, CO<sub>2</sub>를 촉매로 전달하면 0.1ppm까지의 저농도 검출이 가능합니다.

## 결과 및 토의

아래는 100ppm 범위의 반응 생성물 분석에 대한 크로마토그램입니다. 그림 2와 3은 각각 TCD와 FID 크로마토그램입니다. 주입 시 밸브 1은 “ON” 위치로 스위칭되고 반응기 가스 시료가 컬럼 1을 통과하여 시료는

GC 하드웨어	
G3445A	8890 series custom GC
옵션 211	Flame ionization detector (FID) with EPC
옵션 220	Thermal conductivity detector (TCD) with EPC
옵션 301	Auxiliary EPC, provides three channels of auxiliary 0 to 100 psi EPC
옵션 305	Factory plumbing for quick installation
옵션 306	Exhaust deflector assembly
옵션 307	Adds nickel catalyst
옵션 503	Gas sampling loop (0.5 cc)
옵션 706	Column selection – 6-port valve
옵션 763	Heated large valve oven, automated valve box for three valves
옵션 801	10-port gas sampling valve
옵션 872, 6개	Capillary column to valve interface kit, 0.530mm id
옵션 873, 3개	Capillary column to valve interface kit, 0.320mm id
옵션 904	Custom plumbing 4-port valve
19095P-QO4PT	컬럼 1 및 2: HP-PLOT Q PT, 30m x 0.53mm x 40µm
19095P-MS0E	컬럼 3: HP-PLOT Molesieve, 30m x 0.53mm x 50µm
160-2205-5	레스트릭터 1: fused silica open tube, 0.2mm x 1.4m
160-2325-5	레스트릭터 2: fused silica open tube, 0.32mm x 0.45m
G3188-27501	Flexible metal ferrule, UltiMetal Plus, 0.4mm id, for 0.1 to 0.25mm id fused silica tubing
G3188-27502	Flexible metal ferrule, UltiMetal Plus, 0.5mm id, for 0.32mm id fused silica tubing
G3188-27503	Flexible metal ferrule, UltiMetal Plus, 0.8mm id, for 0.53mm id fused silica tubing
G2855-60200	Ferrule preswaging tool
G2855-20530, 3개	Internal nut

분리되기 시작하며 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 및 C<sub>2</sub>S는 컬럼 2로 용리됩니다. 이 시점에 밸브 1은 다시 “OFF” 위치로 스위칭되며 탄화수소 C<sub>2+</sub>와 컬럼 1에 남아 있는 다른 모든 성분은 백플러시되어 벤트됩니다.

또한, 동시에 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 및 CO는 컬럼 2에서 컬럼 3으로 용리되며, 나중에

분리하기 위해 트래핑됩니다. 컬럼 2에서 CO<sub>2</sub>가 용리되기 전에 밸브 2는 “ON” 위치로 스위칭되고 컬럼 3은 바이패스하여 CO<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>S가 컬럼 2에서 용리되도록 합니다. 이 바이패스는 Molesieve 컬럼인 컬럼 3이 컬럼 2에서 완전히 분리된 CO<sub>2</sub>, 탄화수소 C<sub>2</sub> 및 그 이상을 용리하기에는

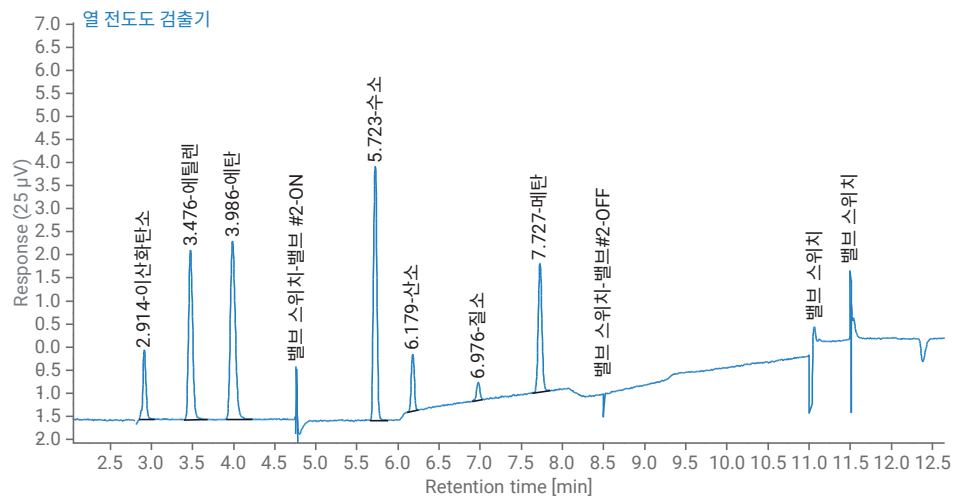


그림 2. TCD 크로마토그램.

너무 긴 머무름을 가지기 때문에 필요합니다. 이러한 성분은 컬럼 2에서 용리되어 촉매를 바이패스하고 TCD와 FID로 이동합니다. 저농도 CO<sub>2</sub>가 필요한 경우, FID를 이용한 저농도 검출을 위해 촉매를 통과하는 CO<sub>2</sub> heart-cut 옵션도 제공됩니다.

C<sub>2</sub>S의 용리가 완료되면, 밸브 2는 "OFF" 위치로 스위칭되고 더 가벼운 영구 가스의 용리를 완료합니다. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>가 먼저 분리되어 TCD에서 용리되며 촉매를 바이패스하고 FID로 이동합니다. 메탄이 용리되면, CO는 선택적으로 촉매로 컷팅되어 FID에서 메탄으로 검출됩니다. 이 예에서 CO는 TCD 검출 한계 미만이므로 TCD에서 검출되지 않았습니다. 그러나, CO 및 CO<sub>2</sub>의 감도는 크게 감소하는데, 촉매로 선택적인 heart-cut이 가능하고 FID 검출을 위해 메탄으로 변환할 수 있기 때문입니다.

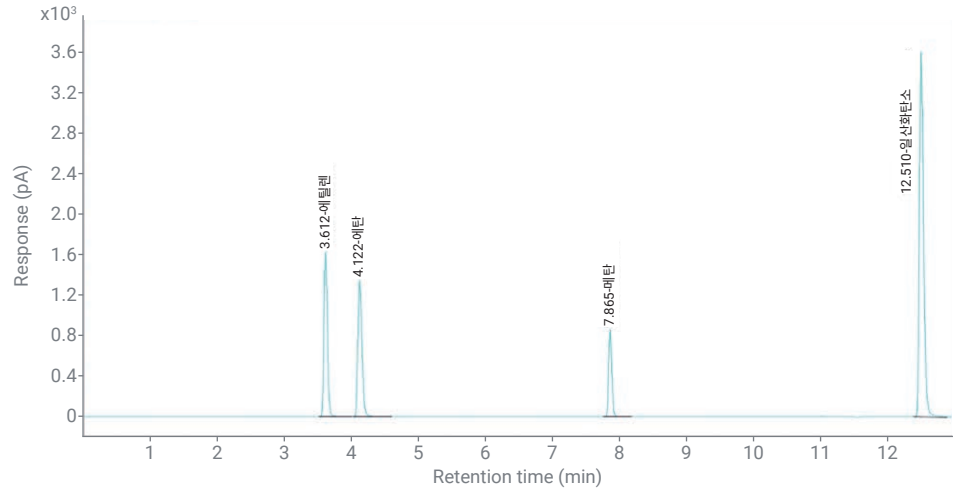


그림 3. FID 크로마토그램.

## 결론

이 GC 설계는 전 세계의 학술 연구 및 산업 R&D 실험실에서 CO<sub>2</sub> 환원 반응기의 가스 생성물을 분석하는 데 유용한 것으로 입증되었습니다. 이러한 기술에는 단일 검출기의 동적 범위를 넘어서는 확장된 검출 범위의 분석이 필요합니다. CO 및 CO<sub>2</sub>의 선택적인 heart-cut과 촉매 환원을 사용함으로써 이 GC 구성은 이러한 요구 사항을 충족할 수 있습니다. 이 시스템은 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> 및 C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub> 탄화수소를 분석할 수 있습니다.

## 참고 문헌

1. Shaftel, H. NASA Global Climate Change Vital Signs of the Planet. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide> accessed 06-21
2. Nitopi, S. *et al.* Progress and Perspectives of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *American Chemical Society* **2019**, 119, 7610–7672.

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

DE94760129

RA44152.6423148148

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2022  
2022년 1월 13일 한국에서 인쇄  
5994-4524KO

한국애질런트테크놀로지스(주)  
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,  
A+ 에셋타워 9층, 06621  
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)  
팩스: 82-2-3452-2451  
이메일: [korea-inquiry\\_lsca@agilent.com](mailto:korea-inquiry_lsca@agilent.com)